

AG

Patent Number: DE2553416
Publication date: 1977-06-02
Inventor(s): MARQUARDT KURT
Applicant(s): HAGER & ELSAESSER
Requested Patent: DE2553416
Application
Number: DE19752553416 19751127
Priority Number(s): DE19752553416 19751127
IPC Classification: B01D13/02; B01D31/00; C12H1/02; C23G1/36; C23F1/00;
C25F7/02
EC Classification: B01D13/00D; B01D13/02; B01D31/00; C12G3/08B
Equivalents:

Abstract

Data supplied from the esp@cenet database - I2

Description

51

Int. Cl. 2:

B 01 D 13/02

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

B 01 D 31/00

C 12 H 1/02

C 23 G 1/36

C 23 F 1/00

C 25 F 7/02

DEUTSCHES



PATENTAMT

AG

DT 25 53 416 A 1

11

Offenlegungsschrift 25 53 416

21

Aktenzeichen:

P 25 53 416.1-41

22

Anmeldetag:

27. 11. 75

43

Offenlegungstag:

2. 6. 77

30

Unionspriorität:

32

33

31

54

Bezeichnung:

Verfahren zum Abtrennen von gelösten Stoffen aus einer Lösung

71

Anmelder:

Hager & Elsässer GmbH, 7000 Stuttgart

72

Erfinder:

Marquardt, Kurt, 7031 Holzgerlingen

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

DT 25 53 416 A 1

P a t e n t a n s p r ü c h e

- (1) Verfahren zum Abtrennen von gelösten Stoffen aus einer Lösung durch Aufkonzentrieren der Lösung mittels Membrantrennverfahren, wie Umkehrosmose, Elektrodialyse und/oder Ultrafiltration, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass man die zu behandelnde Lösung bei der Eingangstemperatur T_0 einer Temperaturänderung $T_1 - T_0$ unterwirft, dann die Konzentration der Lösung durch Membrantrennung erhöht und anschliessend das Konzentrat auf eine Temperatur T_2 in Richtung der Ausgangstemperatur bringt, bei der Lösungsstoffe abgeschieden werden, wobei die Temperaturdifferenz zwischen T_0 , T_1 und T_2 nach Massgabe der Löslichkeit so gewählt wird, dass die gewünschte Abscheiderate der Lösungsstoffe erzielt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Abscheidung der Lösungsstoffe nach der Temperaturveränderung (z.B. Abkühlung) oder - gegebenenfalls nach Durchlaufen einer Beruhigungsstrecke - in einer getrennten Abscheidevorrichtung, z.B. durch Filtration, Sedimentation oder Zentrifugieren, in bekannter Weise vorgenommen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die zur Aufwärmung der zu behandelnden bzw. behandelten Lösung aufgewendete Wärmeenergie vor dem Abkühlungsvorgang durch Rückführung in die Eingangsleitung wiederverwendet.
4. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch unterschiedlich ausgebildete, stufenweise geschaltete Modulsysteme in der Membrantrenneinheit, wobei das Modulsystem der ersten Stufe in seiner Permeatleistung und Salzpassage sowie hinsichtlich seiner Haltbarkeit stärker von der Konzentration

der Lösungsinhaltstoffe beeinflusst wird als das in der nachfolgenden Stufe durchflossene Modul.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die behandelte Lösung nach Abscheidung der Lösungsstoffe mit unbehandelter Lösung verschnitten wird und die Einstellung des Mengenverhältnisses der Teilströme beim Verschnitt abhängig von der Produktzusammensetzung manuell oder automatisch erfolgt.
6. Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 1 zum Ausscheiden von Kaliumhydrogentartrat aus Wein oder Schaumwein.
7. Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 1 zum Ausscheiden von Kupfer aus Ätzlösung.
8. Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 1 zum Ausscheiden von Eisensulfat und Eisen II-chlorid aus Metallbeizen.
9. Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 1 zum Ausscheiden von Kupfersulfat und Ammoniumsalzen aus Ammoniumpersulfatlösungen (Ätzlösungen).

DIPL-PHYS. M. BECKER
PATENTANWÄLTIN
7 STUTTGART 70
AUF DEM HAUPTST 29 - T. 600306

2553416

3.

A 2200
v - al

Stuttgart, den 27. November 1975

Hager & Elsässer
7000 Stuttgart-Vaihingen
Ruppmannstrasse 26

Verfahren zum Abtrennen von gelösten Stoffen
aus einer Lösung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Abtrennen von gelösten Stoffen aus einer Lösung durch Aufkonzentrieren der Lösung mittels Membrantrennverfahren, wie Umkehrosmose, Elektrodialyse und/oder Ultrafiltration.

-2-

709822/1013

Das Aufkonzentrieren von Lösungen durch Membrantrennverfahren, wie Umkehrosmose, Ultrafiltration oder Elektrodialyse, ist auf weiten Gebieten der Technik bekannt. So kennt man die Anwendung von Umkehrosmose zur Entfernung von Schad- und Farbstoffen aus Abwasser, z.B. aus Farbgebungs- oder Lackieranlagen. Auch werden derartige Membrantrennverfahren zur Konzentrierung gewünschter Stoffe, z.B. zur Eindickung von Fruchtsäften, eingesetzt oder auch zur Entfernung unerwünschter Anteile wie Alkohol, z.B. zwecks Verringerung des Alkoholgehalts von Bier. Durch die Membran erfolgt eine Trennung der Lösung in das Permeat und das Konzentrat. Das Konzentrat enthält die Inhaltsstoffe der unbehandelten Lösung in konzentrierter Form, wobei die Konzentration der Einzelsubstanz davon abhängt, welcher Anteil in das Permeat gelangt und wieviel Permeat der Lösung entzogen wird. Die Aufkonzentrierung kann soweit getrieben werden, dass die Löslichkeit bestimmter Stoffe überschritten und diese in fester Form im Konzentrat abgeschieden werden. Zur Abscheidung der Feststoffe wird das Konzentrat in der Regel über eine Abscheideeinrichtung, wie Filter, Zentrifugen, geführt. Das aus der Abscheidevorrichtung ablaufende Konzentrat kann dann allein oder nach Zusammenführung mit dem Permeat der Weiterverwendung zugeführt werden.

Bei der Umkehrosmose und Ultrafiltration wird die Lösung unter Druck den Membranen zugeführt. Die Temperatur des Lösungsmittels wird dabei nicht verändert.

Obschon die Anwendung der Membrantrennverfahren beliebt ist, weil sie es durch Wahl der Porengrösse der Membran ermöglicht, in einfacher Weise bestimmte Stoffe aus der Lösung herauszutrennen, so weist sie auch einige Nachteile auf. Diese bestehen vor allem darin, dass die Membranen bei der Anströmung mit feststoffhaltigen Lösungen in verhältnismässig kurzer Zeit mechanisch geschädigt werden. Die Membranen verblocken durch die Anlagerung

, S.

der Substanzen an der Membranoberfläche. Durch diese Anlagerungen und die Anströmung mit Lösungen, die einen hohen Feststoffgehalt aufweisen, können sich Schichten bilden oder sich durch lokale Konzentrationsüberhöhungen Konzentrationspolarisationen an der Membrane ausbilden, die zu einer Verringerung der Permeatleistung und zu einer Erhöhung der Salzpassege führen, was die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens erheblich vermindert.

Es hat sich ferner gezeigt, dass sich bestimmte Feststoffe in der turbulent durchströmten Membraneinheit nur in amorpher oder feinkristalliner Form niederschlagen, wodurch die spätere Abscheidung in der Abscheidungseinheit durch Filtration, Zentrifugierung usw. erschwert wird.

Weiterhin sind bei der Aufkonzentrierung, die bisher ohne Temperaturveränderung erfolgt, alle Voraussetzungen für die Bildung sog. Übersättigungen gegeben. Dabei wird die Löslichkeitsgrenze einer Substanz überschritten, ohne dass eine Ausfällung erfolgt. Es bildet sich ein instabiler Zustand aus, aus dem schlagartig und nicht~~ir~~regelbar grosse Mengen der abzuscheidenden Substanz ausgefällt werden und Erscheinungen, wie Membranverblockung und Konzentrationspolarisation, verstärkt hervortreten.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, diese Nachteile bei der Behandlung von Flüssigkeiten mittels einer Membrantrennvorrichtung zu beseitigen. Dabei geht die Erfindung von der an sich bekannten Erkenntnis aus, dass die Löslichkeit, d.h. der maximale Wert des Verhältnisses gelöster Stoff zu Lösungsmittel, von der Temperatur abhängig ist. So nimmt in der Regel die Löslichkeit fester Stoffe in Flüssigkeiten mit der Temperatur zu, es gibt auch einige umgekehrte Fälle.

Die Aufgabe wird gemäss der Erfindung bei einem Verfahren der eingangs genannten Art dadurch gelöst, dass man die zu behan-

delnde Lösung b i der Eingangstemperatur T_0 einer Temperaturveränderung $T_1 - T_0$ unterwirft, dann die Konzentration der Lösung durch Membrantrennung erhöht und anschliessend das Konzentrat auf eine Temperatur T_2 in Richtung der Ausgangstemperatur bringt, bei der Lösungsstoffe abgeschieden werden, wobei die Temperaturdifferenz zwischen T_0 , T_1 und T_2 so gewählt wird, dass die gewünschte Abscheiderate der Lösungsstoffe erzielt wird. Durch das erfindungsgemässe Verfahren wird erreicht, dass die Löslichkeit durch die erste Temperaturveränderung, z.B. Erwärmung, vergrössert wird und dadurch bei der nachfolgenden Aufkonzentration in der Membrantrenneinheit praktisch keine Ausfällung stattfindet. Erst bei der nachfolgenden Temperaturveränderung, z.B. plötzliche Abkühlung, kommt es zur spontanen Abscheidung der Feststoffe. Durch die gezielte Temperatureinflussung fällt in der Abscheidemembran nichts vom Gelösten aus; es bildet sich ein metastabiler Zustand, und erst bei der Einwirkung der zweiten Temperaturveränderung werden die Feststoffe abgeschieden. Hierdurch wird die Membrane geschont und eine Schichtenbildung und Konzentrationspolarisation vermieden. Gleichzeitig wird eine grössere Permeatleistung in der Trenneinheit im Bereich höherer Aufkonzentrierung und eine niedrige Passage gelöster Stoffe in das Permeat erreicht.

Das Verfahren hat ferner den Vorteil, dass durch die gezielte spontane Temperaturveränderung T_2 im niedrigturbulenten Bereich eine günstigere Abscheidungsform, wie bessere Kristallbildung und gröbere Abscheidungsformen, möglich sind. Auch kann die Membranfläche der Membrantrennvorrichtung gegebenenfalls verringert werden.

Das erfindungsgemässe Verfahren hat ferner den Vorteil, dass die Abscheidungsrate des Konzentrats durch Wahl der Ausgangs- und Endtemperatur bestimmt werden kann.

-7-

Die Erfindung wird nachfolgend im Zusammenhang mit den anliegenden Zeichnungen näher erläutert. Hierin zeigen:

- Fig. 1 ein Diagramm verschiedener Löslichkeitskurven einiger Substanzen, bei denen die Löslichkeit mit der Temperatur zunimmt,
- Fig. 2 ein Schalt- und Fließschema einer Anlage zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens,
- Fig. 3 eine abgewandelte Ausführungsform der Anlage gemäss Fig. 2,
- Fig. 4 eine weitere schematische Darstellung einer gemäss Fig. 3 abgewandelten Anlage zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens.

Im Diagramm gemäss Fig. 1 sind einige Löslichkeitskurven von Lösungen bestimmter Lösungsmittel in Wasser dargestellt, wie Rohrzucker, Mannit, Natriumsalicylat, Natriumnitrat, Natriumthiosulfat und Kaliumhydrogentartrat (Weinstein). Bei sämtlichen Lösungen nimmt die Löslichkeit mit zunehmender Temperatur zu. Es ist somit ersichtlich, dass man bei derartigen Lösungen durch eine Temperaturerhöhung die Löslichkeit des Lösungsmittels erhöht, während man durch Abkühlung ihre Löslichkeit verringert. Dieses Erkenntnis ist Ausgang der vorliegenden Erfindung, wobei das Verfahren in den nachfolgenden Fig. 2 bis 4 beispielsweise erläutert wird.

Das Grundprinzip der insgesamt mit 10 bezeichneten Anlage zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens ist aus der Fig. 2

ersichtlich. Die aufzubereitende Lösung mit der Temperatur T_0 wird über die Leitung 11, in der ein Temperaturmessgerät 22 angeordnet ist, einem Wärmeaustauscher 23 zugeführt. In dem Wärmeaustauscher wird die aufzubereitende Lösung, beispielsweise durch Zuführung von Warmwasser oder Heissdampf über die Leitung 12, auf eine bestimmte Temperatur T_1 erwärmt. Der Grad der Aufwärmung wird mittels des Temperaturmessgeräts 21 gemessen.

Die erwärmte Lösung wird einer insgesamt mit 14 bezeichneten Membrantrenneinheit zugeführt, bei der es sich beispielsweise um eine Umkehrosmose- und/oder Ultrafiltrationseinheit oder auch um eine Elektrodialysemembran handeln kann. In dieser Membrantrenneinheit erfolgt eine Aufkonzentrierung der Lösung und eine Trennung in über die Leitung 26 abfliessendes Permeat und über die Leitung 27 abgeführtes Konzentrat. Das Konzentrat, dessen Temperatur mittels des Temperaturkontrollgeräts 29 gemessen wird, gelangt in einen zweiten Wärmeaustauscher 33, in welchem bei diesem Ausführungsbeispiel eine Abkühlung des Konzentrats vorgenommen wird durch Zuführung von Kalt- und Eiswasser über die Leitung 18. Die Ausgangstemperatur T_2 wird mittels des Kontrollgeräts 39 in der Ausgangsleitung gemessen. Durch die Abkühlung der konzentrierten Lösung erfolgt eine spontane Ausfällung entweder im Wärmeaustauscher 33 oder mit einer gewissen Verzögerung durch eine vorgeschaltete Beruhigungsstrecke 25 in der Abscheidevorrichtung 24. In der Abscheidevorrichtung 24 kann eine Filtration, Zentrifugierung usw. in üblicher Weise erfolgen. Die abgeschiedenen Stoffe werden über die Leitung 34 abgeführt, während die feststofffreie Lösung über die Leitung 43 zur Weiterverwendung gefördert wird.

- 9 -

In der nachfolgenden Zeichnung gemäss Fig. 3 werden gleiche Teile mit gleichen Bezugsziffern wie in der vorhergehenden Figur versehen. Diese insgesamt mit 20 bezeichnete Anlage unterscheidet sich von der gemäss Fig. 2 im wesentlichen dadurch, dass die in der behandelten Lösung durch die vorherige Aufwärmung vorhandene Wärmeenergie zum Erwärmen der zu behandelnden Lösung rückgeführt wird und damit die Wirtschaftlichkeit der Anlage erhöht wird. Die im Wärmeaustauscher 23 aufgewärmte und der Membrantrenneinheit 14 zugeführte Lösung wird zur Aufwärmung der über die Leitung 11 ankommenden zu behandelnden Lösung dem Wärmeaustauscher 23 nochmals über eine Rückführleitung 15 zugeführt und fliesst dann über die Leitung 28 zur weiteren Abkühlung dem Wärmeaustauscher 33 zu, nachdem die Temperatur mittels des Kontrollgeräts 29 gemessen wurde. Die Abscheidung und Trennung erfolgt in der im Zusammenhang mit Fig. 2 beschriebenen Weise.

Auch in der nachfolgenden Fig. 4 sind gleiche Teile durch gleiche Bezugsziffern wie in den vorhergehenden Figuren gekennzeichnet. Gegenüber der Ausführungsform nach Fig. 3 ist bei der Anlage 30 nach Fig. 4 eine zusätzliche Leitung 38 vorgesehen, die die Eingangsleitung 11 für die zu behandelnde Lösung mit der Ausgangsleitung 43 der aufbereiteten Lösung verbindet. Hierdurch besteht die Möglichkeit, Substanzverluste zu ergänzen und eine bestimmte Lösungskonzentration durch Verschnitt der aus der Abscheidevorrichtung 24 über die Leitung 43 austretenden Lösung mit der aufzubereitenden Lösung einzustellen. Die Teilstrommenge an behandelter Lösung in Leitung 43 und unbehandelter Lösung in Leitung 38 kann manuell oder je nach Zusammensetzung des gewünschten Gemisches produktabhängig geregelt werden. Eine derartige Massnahme kann beispielsweise günstig sein bei der Aufbereitung von Getränkewasser oder bei Wein, bei welcher je nach Geschmacksrichtung ein Teil der Ausgangsstoffe der behandelten Lösung wieder zugesetzt werden.

Die im Wärmeaustauscher 33 abgekühlte Lösung, die anschliessend der Abscheidevorrichtung 24 zugeführt wird, kann zunächst über eine mit 25 bezeichnete Beruhigungsstrecke fliessen, durch welche die Turbulenz der Strömung vermindert werden soll. Hierdurch kann eine optimale Ausbildung der in der Abscheidevorrichtung abgeschiedenen Feststoffe erreicht werden. Es zeigt sich, dass durch eine gezielte, schnelle Abkühlung im niedrigturbulenten Bereich in der Beruhigungsstrecke 25 eine optimale Ausscheidungsform möglich ist.

Bei Substanzen mit fallender Löslichkeitskurve, d.h. bei einem System mit Löslichkeitszunahme bei fallender Temperatur, werden die Temperaturbeeinflussungen der Lösung in den Wärmeaustauschern 23 und 33 in umgekehrter Reihenfolge wie beschrieben vorgenommen, d.h. im Wärmeaustauscher 23 erfolgt eine Abkühlung, während im Wärmeaustauscher 33 eine Erwärmung vor der Ausfällung der Lösungssubstanzen vorgenommen wird.

Besonders günstig kann die Haltbarkeit der Membran beeinflusst werden, wenn man eine Membrantrenneinheit verwendet, die gekennzeichnet ist durch unterschiedlich ausgebildete, stufenweise geschaltete Modulsysteme, wobei das Modulsystem der ersten Stufe in seiner Permeatleistung und Salzpassage sowie hinsichtlich seiner Haltbarkeit stärker von der Konzentration der Lösungsinhaltsstoffe beeinflusst wird als das in der nachfolgenden Stufe durchflossene Modul.

Durch das beschriebene Verfahren ist es möglich, die gewünschte Abscheiderate nach vorheriger Prüfung des Löslichkeitsdiagramms im wesentlichen zu bestimmen. Dieses ist im Zusammenhang mit Fig. 1 im Diagramm der Löslichkeitskurve von Mannit skizziert. Bei einer Eingangstemperatur von $T_0 = 15^\circ$ (Abszisse) beträgt die Löslichkeit ca. 16 g/ 100 g Wasser. Die Ausgangstemperatur T_2

• 11.

soll ca. 20°C betragen und eine Abscheiderate von 10 - 15 g gewählt werden. Hierzu ist es erforderlich, eine derartige Aufkonzentrierung in der Abscheidemembran vorzunehmen, dass man eine Löslichkeit von ca. 30 g / 100 g Wasser erreicht, was bei einer Temperatur T_1 von ca. 38°C der Fall ist. Bei einer nachfolgenden Abkühlung auf $T_2 = 20^{\circ}\text{C}$ fällt der Differenzbetrag A zwischen T_1 und T_2 aus, nämlich ca. 15 g.

Nachfolgend sind noch einige Beispiele aus der Metallindustrie aufgeführt, für die das erfindungsgemäße Verfahren ebenfalls mit Erfolg anwendbar ist:

I. Eisensulfat - Auskristallisieren von $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Löslichkeit Eisensulfat

<u>t ($^{\circ}\text{C}$)</u>	<u>FeSO_4 g/100 g</u>
0	15,65
10	20,51
20	26,6
30	33,0
40	40,3
50	48,6
70	50,9

Eisensulfat kristallisiert also bis auf 15,5 % FeSO_4 (entsprechend 5,7 % Fe) als Heptahydrat aus. Erhöht man die Schwefelsäurekonzentration auf 25 %, dann sinkt die Löslichkeit weiter auf 10 % FeSO_4 (entsprechend 3,3 % Fe) ab.

II. Eisen II-chlorid $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, das man aus salzsauren Beizen auskristallisieren kann:

Löslichkeit $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

<u>t ($^{\circ}\text{C}$)</u>	<u>Verbindung</u>	<u>Löslichkeit (g/g H_2O)</u>
0	$\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{Cl}_2\text{HO}$	49,9
20	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{Cl}_2\text{HO}$	62,2

<u>t (°C)</u>	<u>Verbindung</u>	<u>Löslichk it (g/g H₂O)</u>
40	FeCl ₂ · 2 Cl ₂ HO	68,8
60	FeCl ₂ · 2 Cl ₂ HO	78,3
90	FeCl ₂ · 0 Cl ₂ HO	105,3

III. Ammoniumpersulfat

Beim Ätztvorgang bilden sich Kupfersulfat und Ammoniumsalze, die beim Abkühlen auf ca. 6 - 10° C zum Teil als Doppelsalz CuSO₅ (NH₄)₂SO₄ ausfallen.

IV. Das gleiche gilt für Ätzlösungen mit Schwefelsäure und Wasserstoffperoxi - Zusatz Ammoniumsulfat.

Beim Abkühlen auf 5° C kann aus Lösungen, die 40 - 50 g/l Kupfer gelöst enthalten, etwa die Hälfte entfernt werden. Dieses hat den Vorteil der Stoffrückgewinnung sowie gleichbleibender Beiz- und Ätzzeiten.

Das beschriebene Verfahren ist mit besonderem Vorteil beispielsweise bei Zucker- und Enzymlösungen, bei temperaturempfindlichen Präparaten in der pharmazeutischen Industrie usw. anwendbar, d.h. bei allen Substanzen, deren Löslichkeit stärker von der Temperatur beeinflusst wird.

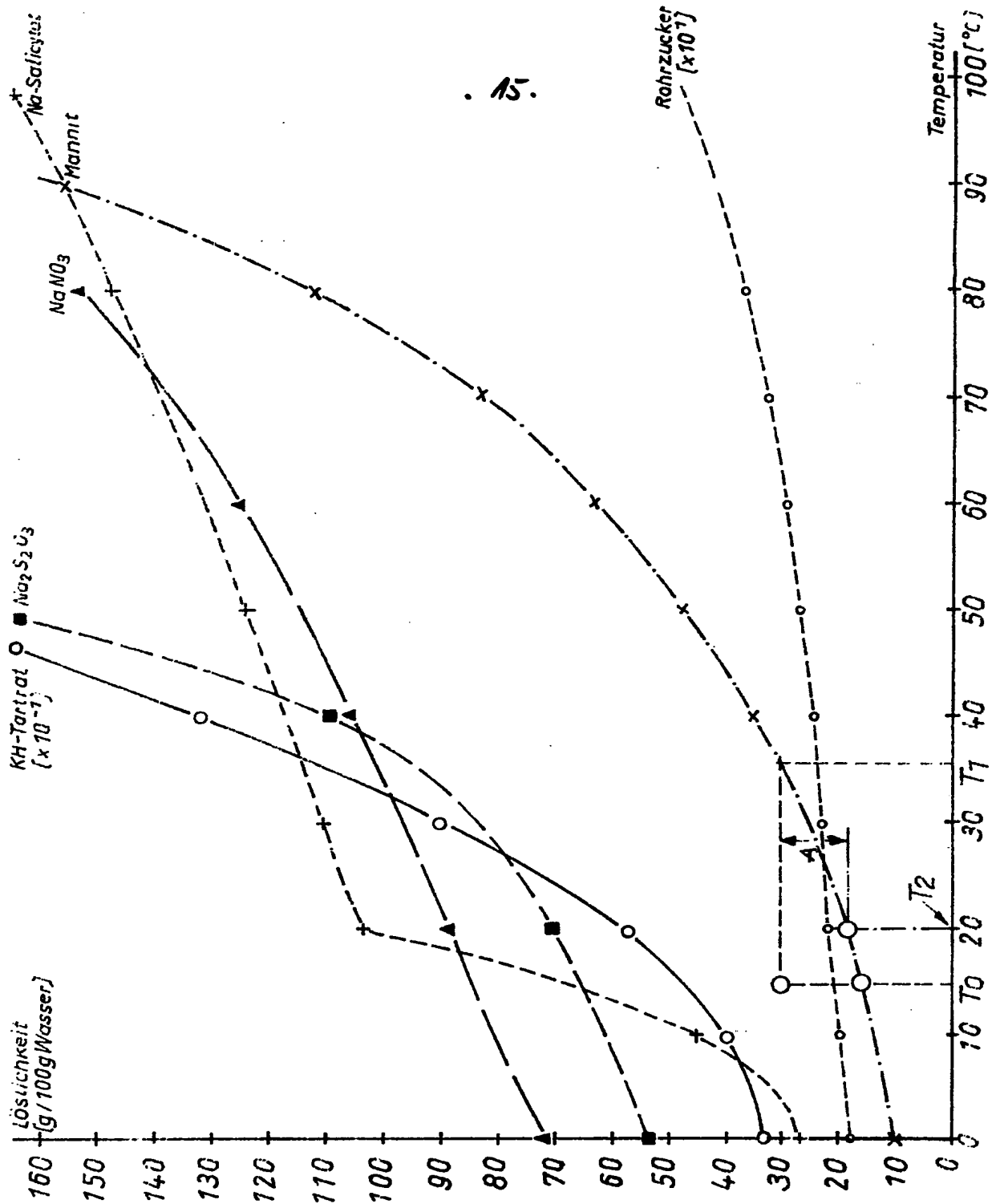


Fig. 1

709822 / 1013

Firma Hager & Elsässer, 7000 Stuttgart-Vaihingen

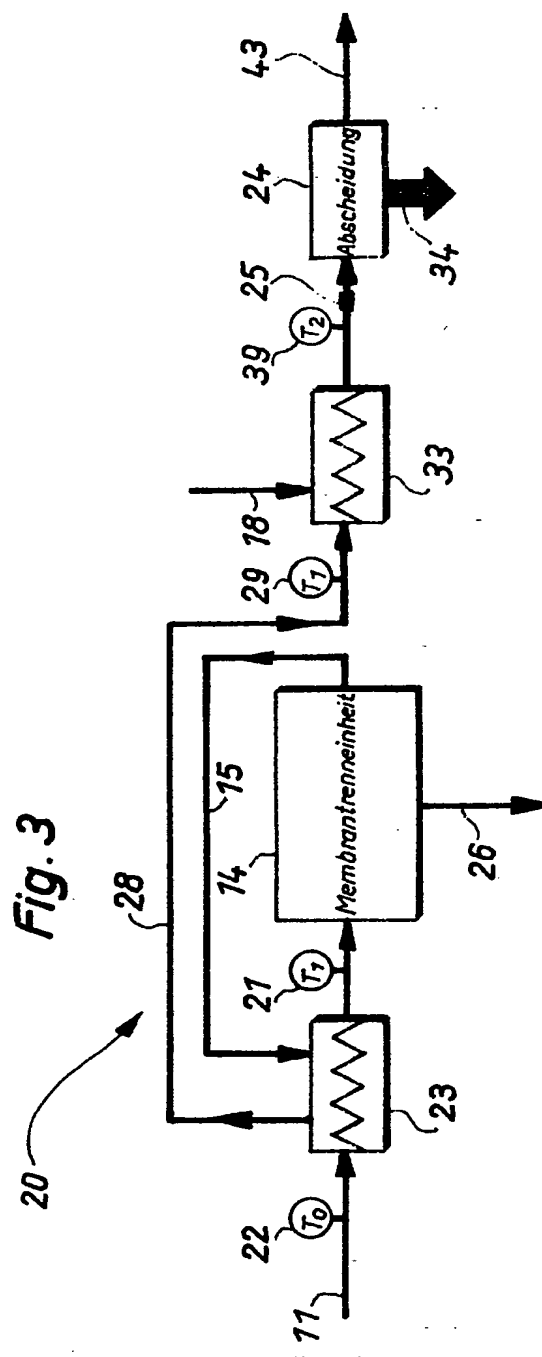
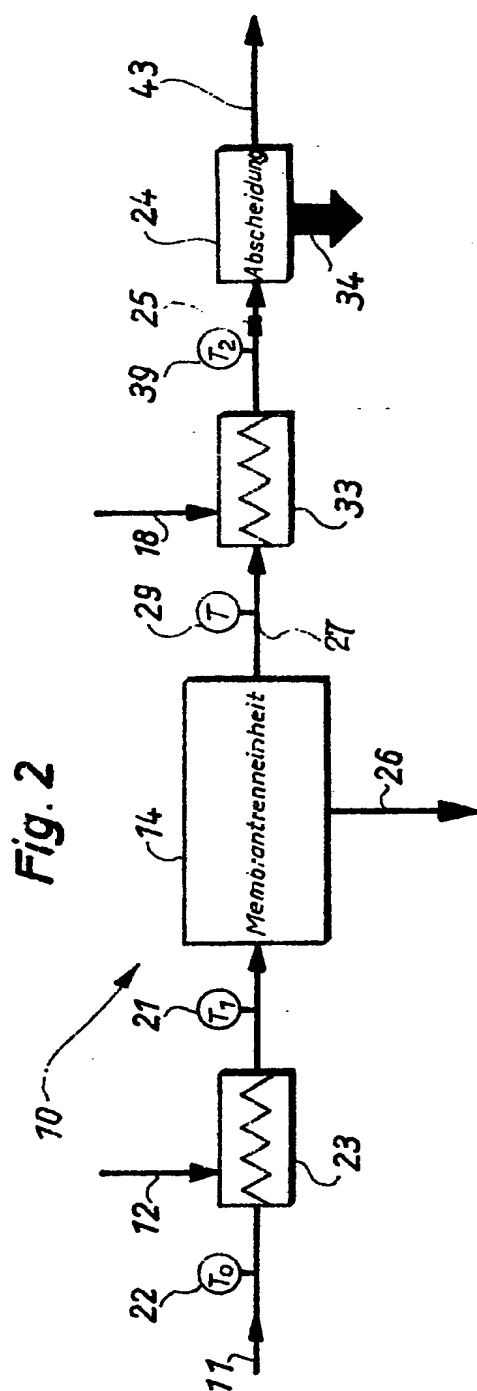


Fig. 4

